Aus dem Laboratorium für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie des Zahnärztlichen Instituts der Universität Berlin / Direktor Prof. Dr. Schoenbeck

Eignet sich Dirigold für zahnärztliche Zwecke?

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Zahnheilkunde der Hohen Medizinischen Fakultät
an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Otto Grömer
approbierter Zahnarzt in Berlin

19. 9. 35.

Jena 1935

Universitäts-Buchdruckerei G. Neuenhahn, G. m. b. H., Jena

297

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät der Universität Berlin

Dekan: Prof. Dr. Magnus
Referent: Prof. Dr. Schoenbeck
Korreferent: Prof. Dr. Schroeder

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550816_0056

Eignet sich Dirigold für zahnärztliche Zwecke?

Wenn heute die Frage nach Goldersatzlegierungen in der Zahnheilkunde wieder in den Vordergrund gerückt ist, so darf sich das Wort Ersatz nicht decken mit dem Begriff der Minderwertigkeit, sondern ein Ersatzmetall muß dem Gold möglichst gleichwertig sein, muß also den zahnärztlichen Forderungen nach absoluter Korrosionsfestigkeit, Farbbeständigkeit, leichter Verarbeitung und Ungiftigkeit genügen.

In Schweden hat eine Legierung unter dem Namen Dirigold wegen ihrer goldähnlichen Farbe und Farbbeständigkeit für Gebrauchsgegenstände des Haushaltes großen Anklang gefunden. Es lag daher der Gedanke nahe, dieses Metall auch für zahnärztliche Zwecke zu verwenden, und tatsächlich sind in Schweden nach dieser Richtung entsprechende Versuche unternommen worden. Bei allen derartigen Versuchen muß man aber sehr vorsichtig zu Werke gehen, denn es hat sich oft genug gezeigt, daß Legierungen, die sich außerhalb der Mundhöhle als recht brauchbar erwiesen, im Munde versagt haben, da der Speichel mit seiner dauernd wechselnden Reaktion und Zusammensetzung die höchsten Anforderungen an ein Metall stellt.

Um einen Einblick zu bekommen, aus welchen Komponenten die Legierung sich aufbaut, wurde diese zuerst qualitativ und darauf quantitativ analysiert. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

Wismut	1,25%
Kupfer	88,26%
Aluminium	9,87%
Nickel	0,73%
	100,11%

Spuren von Eisen.

Bei der quantitativen Analyse wurde in folgender Weise vorgegangen: Wismut wurde aus salpetersaurer Lösung mit Ammoniumchlorid gefällt und als Wismutoxychlorid bestimmt, Kupfer aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch ermittelt. Aluminium wurde mit Ammoniak gefällt und als Oxyd berechnet. Nickel wurde mit Dimethylglyoxim gefällt und als Nickeldimethylglyoxim bestimmt. Das nachgewiesene Eisen ist als Verunreinigung anzusehen.

Das Dirigold ist also eine Aluminiumbronze mit Zusätzen von Wismut und Nickel.

Während des Krieges wurde von Schröder eine Aluminiumlegierung empfohlen, welche sich aus 98% Aluminium und 2% Kupfer zusammensetzte. Da die Löslichkeit des Kupfers in Aluminium mit der Temperatur stark abnimmt, so daß nur etwa ½% Kupfer in Aluminium löslich bleiben, ist diese Legierung heterogener Natur. Tritt Speichel hinzu, so bilden sich aus den die Legierung aufbauenden Komponenten kurzgeschlossene, galvanische Elemente, die bei ihrer Betätigung starke Korrosionserscheinungen hervorrufen müssen [1]).

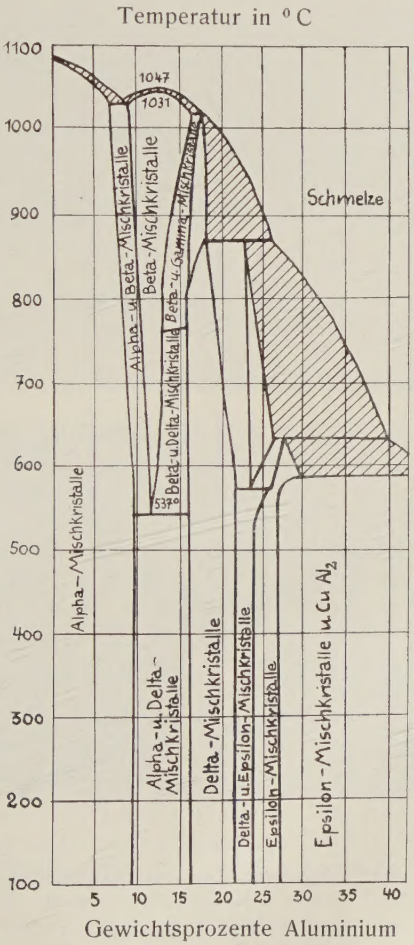
Aber auch Legierungen, d. h. Aluminiumbronzen, welche sich in der Hauptsache aus Kupfer und bis zu 9,8% Aluminium aufbauen, versuchte man, da die Großtechnik gute Erfahrungen mit ihnen gemacht hatte, immer wieder für zahnärztliche Zwecke heranzuziehen, zumal diese Legierungen aus Mischkristallen bestehen. Während bei der Schröder'schen Legierung heterogenes Gefüge vorhanden ist, liegt bei den kupferreichen Legierungen homogenes Gefüge vor, da sich Aluminium nach Stockdale bis zu 9,8% in Kupfer leicht löst.

Aber auch diese Bronzen verhielten sich in elektrolytischer Hinsicht ungünstig, da die beiden Legierungskomponenten, Aluminium und Kupfer, in der Spannungsreihe weit auseinanderliegen. Das Kupfer ist auf das Aluminium bezogen elektropositiv. Die Legierung wird im Verhältnis der Zusammensetzung des Mischkristalles in Lösung gehen. Das Aluminium wird aber auf Grund seines größeren elektrolytischen Lösungsdruckes einen Teil des in Lösung gegangenen Kupfers wieder zur Ausscheidung zwingen. Ein ähnliches Verhalten zeigen Kupfer und Zink in den Messinglegierungen, in denen das Zink das Kupfer aus dem Elektrolyten ausscheidet. Diese Erscheinung tritt besonders in reiner Milchsäure zutage, während sie in Milchsäure+Kochsalz durch Bildung von Cuprochlorid überdeckt wird.

Welchen technischen Effekt ruft der Nickelzusatz in den Aluminiumbronzen hervor? Nach Read und Greaves [2]) hat Nickel starken Einfluß auf die Farbe der Aluminiumbronzen, und zwar ist die Wirkung in Al-armen Legierungen stärker als in Al-reichen. Ferner werden die mechanischen Eigenschaften der Aluminiumbronzen durch Nickelzusatz stark verbessert. Die günstigsten Werte liegen bei etwa 5% bis 10% Aluminium und bei etwa 5% Nickel. Nickelzusätze über 6% sind nachteilig für die Kaltbearbeitung des Werkstoffes. Abschrecken bei 600° bis 700° verbessert die Eigenschaften der Legierungen. Durch den Nickelzusatz wurde praktisch Korrosionsfestigkeit gegen Wasser und Seewasser erreicht, in Essig, $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure und $\frac{n}{10}$ Salzsäure aber war die Korrosion im Vergleich zu den Aluminiumbronzen erhöht.

Da Aluminiumbronzen und Ni-Aluminiumbronzen starke Kontraktionen zeigen, dürfte wohl der Wismutzusatz des Dirigoldes von 1,25% in der Absicht zugefügt worden sein, diese Kontraktionen wenigstens teilweise zu kompensieren. Es ist aber zu bedenken, daß allzu große Wismutzusätze das Material spröde und unbrauchbar machen.

Der Analysenbefund zeigt, daß sich das Dirigold mit 9,87% Aluminium hart an der Grenze des von Stockdale angegebenen Bereiches der homogenen α-Mischkristalle bewegt (s. Diagramm).



Teilschaubild der Kupfer-Aluminium-Legierungen nach Stockdale.

Um zu entscheiden, ob beim Dirigold homogenes Gefüge vorhanden ist, wurden zur mikroskopischen Untersuchung Schliffe der Legierung im abgeschreckten und langsam abgekühlten Zustande angefertigt.

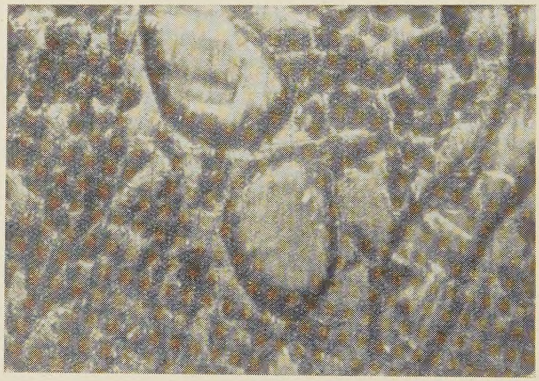


Abbildung 1.
Geglüht und abgeschreckt. Hell: α-, dunkel: β-instabil.
V = 300.

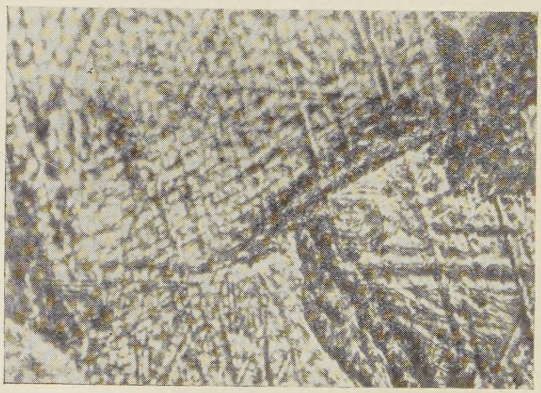


Abbildung 2.
8 Stunden bei 800° angelassen und in Eiswasser abgeschreckt.
β-nadelig.
V = 300.

Wie aus den von Stockdale angegebenen Diagrammen hervorgeht, haben wir auf der Kupferseite ein Gebiet von α-Mischkristallen, das bei 9,8% seine Sättigungsgrenze erreicht.

Bei Legierungen, die ähnlich dem Dirigold diese Grenze gerade überschreiten, ist die Struktur oberhalb und unterhalb von 537° verschieden.

Oberhalb von 537° bis 900° wird $\alpha+\beta$ abgeschieden. Diese Struktur zeigt ein bei Rotglut abgeschrecktes Blech in Abbildung 1.

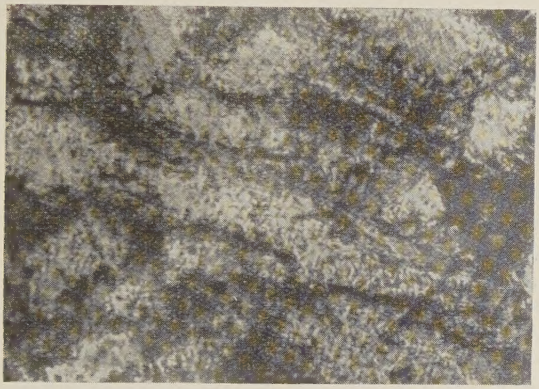


Abbildung 3.
Geglüht und langsam abgekühlt. Hell: α-, dunkel: $\alpha+\delta$-eutektoidisch.
V = 300.

Wird das Metall angelassen und dann in Eiswasser abgeschreckt, so tritt β in Form von Nadeln auf, wie in Abbildung 2 ersichtlich.

Der Kristall zerfällt bei 537° in $\alpha+\delta$-Kristalle. Da der δ-Kristall ausgesprochen spröden Charakter hat, wird eine Legierung, in der er in großer Menge auftritt, unbrauchbar sein [3]). Diesen eutektoiden Zerfall zeigt ein langsam abgekühltes Blech in Abbildung 3.

Aus den Schliffbildern geht deutlich hervor, daß das Dirigold sowohl im abgeschreckten als auch im langsam abgekühlten Zustande heterogen und damit die Voraussetzung einer starken Korrosion bei Einwirkung von Elektrolyten gegeben ist.

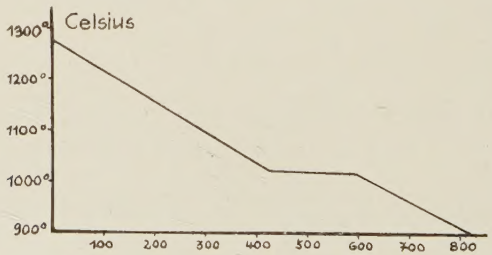
Im Anschluß an die metallographischen Untersuchungen seien hier zur Ergänzung noch folgende physikalische Daten angeführt:

Schmelzpunkt:	Härte:	Biegeprobe:
1035°	Im Anlieferungszustand: 126,4 kg/mm²	2
	Rotglut, abgeschreckt: 148,3 kg/mm²	2
	Rotglut, langsam abgekühlt: 112,0 kg/mm²	2

Die Härte wurde nach Brinell bestimmt, die Biegeprobe gibt die Anzahl der Biegungen eines Bleches um einen Winkel von 90° bis zum Bruch an. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, tritt eine wesentliche Beeinflussung der Härte und Sprödigkeit des Materials durch thermische Behandlung nicht ein, so daß keine Möglichkeit besteht, die Legierung in einen leichter verarbeitbaren Zustand überzuführen.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde in folgender Weise vorgenommen:

Die Legierung wurde unter Überschichtung mit Holzkohlepulver und Abdeckung mit Asbestpapier in einem elektrischen Ofen geschmolzen und mittels eines elektrischen Pyrometers die Temperatur in Abständen von 10 Sekunden abgelesen. Aus dem Diagramm ist ein deutlicher Haltepunkt bei 1020° zu erkennen. Berücksichtigt man noch den Korrosionsfaktor ϱ, so dürfte der wahre Haltepunkt wohl bei 1035° liegen.



Zeit in Sekunden.

Da bei den zahnärztlichen Arbeiten die Frage nach der Vergießbarkeit eine wichtige Rolle spielt, wurden Gußversuche unter Berücksichtigung der zahnärztlichen Versuchsbedingungen vorgenommen.

Aluminiumbronzen bieten beim Guß gewisse Schwierigkeiten. Nach Schimmel [3]) wird die Gießbarkeit der Bronzen durch Nickel-

zusatz verbessert. Wenn man weiter bedenkt, daß durch den Wismutzusatz die Kontraktion günstig beeinflußt wird, so war eigentlich selbst für die komplizierten zahnärztlichen Gußstücke mit dem Dirigold ein gutes Gußresultat zu erwarten.

Beim Einschmelzen des Metalles trat eine sehr starke Oxydbildung auf, die ein Zusammenfließen trotz reichlicher Zugabe von Borax und Ammoniumchlorid verhinderte. Es bestand lediglich eine Sinterung, und erst nach längerem Erhitzen weit über den eigentlichen Schmelzpunkt hinaus konnte ein einigermaßen gießbarer Zustand des Metalles erreicht werden. Durch das erforderliche langdauernde Erhitzen wurde ein großer Teil des Materials durch Oxydbildung unbrauchbar, so daß es für den eigentlichen Guß verlorenging. Die Annahme, daß in der Hauptsache Aluminium verbrannt war, wurde durch folgende Analysenergebnisse bestätigt:

Gußkegel: 88,16% Kupfer,
Guß: 88,81% Kupfer.

Der Guß zeigte trotz zweiseitiger Einbettung in die der Kontraktion entgegenwirkende Einbettungsmasse Duroterm starke Kontraktion.

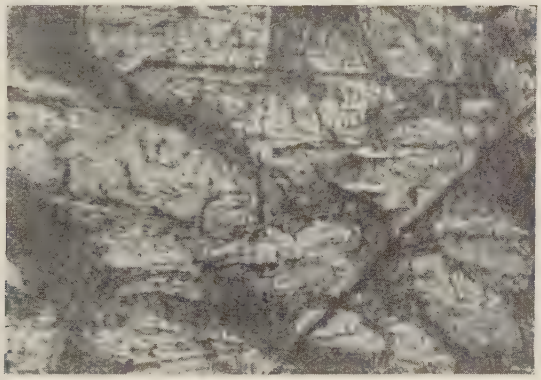


Abbildung 4.
Gußkegel. weiß: α-, dunkel: $\alpha + \delta$-eutektoidisch.

Abbildung 4 und 5 zeigen die Schliffbilder des Gußkegels und des Gusses, aus welchen hervorgeht, daß bei Gußarbeiten — Brükken, Gußfüllungen usw. — wegen der langsamen Abkühlung stets das Eutektoid $\alpha + \delta$ vorhanden sein wird, da ein Abschrecken der Güsse wegen der dadurch auftretenden Kontraktion und der damit verbundenen Ungenauigkeit der Arbeiten von den Zahnärzten vermieden werden soll.

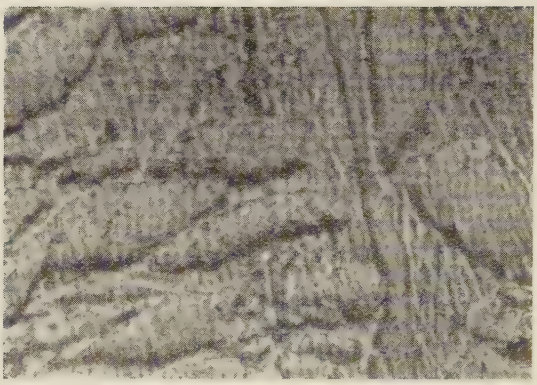


Abbildung 5.
Guß, weiß: α- dunkel: $\alpha + \delta$-eutektoidisch.

Aus diesen Ergebnissen muß man folgern, daß das Dirigold trotz des Wismut- und Nickelzusatzes den Aluminiumbronzen gegenüber gußtechnisch keinen Fortschritt bedeutet und wegen des großen Materialverlustes, der verschiedenen Zusammensetzung zwischen Ausgangsmaterial und Guß und der starken Kontraktion desselben als Gußmaterial für zahnärztliche Zwecke keine Verwendung finden kann.

Da der Zahnarzt von einem Ersatzmetall in erster Linie Korrosionsfestigkeit verlangen muß, stand im Vordergrund der Untersuchungen die Prüfung des elektrolytischen Verhaltens der Legierung, und zwar wurden nur solche Elektrolyte herangezogen, die sich ständig in der Mundflüssigkeit vorfinden oder vorübergehend durch Gärungserscheinungen auftreten können. Es wurden also Versuche angestellt mit reiner 1% Milchsäure, 1% Milchsäure + 0,25% Kochsalz, reiner 0,25% Kochsalzlösung, mit 1% kohlensaurem Natrium, mit natürlichem, alkalischen Speichel und mit künstlichem Speichel (Calberla'sche Flüssigkeit) von folgender Zusammensetzung: 0,4 g Kaliumchlorid, 0,4 g Natriumphosphat, 0,3 g Natriumchlorid, 0,3 g Calciumchlorid in 100 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt, mit 100 ccm Wasser verdünnt, und mit 50 ccm 1% Natriumsulfatlösung versetzt. Die Reaktion des künstlichen Speichels war neutral.

Das Dirigold wurde in Form kleiner, rechteckiger bzw. quadratischer Blättchen von bestimmter Oberfläche geschnitten. Da die

Politur einen gewissen Schutz gegen die Korrosion bietet und erstere auch den wahren Verhältnissen bei der Herstellung von Prothesen entspricht, wurden sämtliche Bleche auf Hochglanz poliert. Nach Abwaschen der Metallstücke mit Alkohol und Trocknen im Exsiccator wurden die Bleche auf 4 Dezimalen gewogen und unmittelbar nach der Wägung in den betreffenden Elektrolyten gebracht, der sich in einem zirka 50 ccm fassenden Glasgefäß befand. Die Bleche wurden mittels eines kleinen Glasstatives im Gläschen so gestellt, daß sie vom Elektrolyten allseitig umspült wurden. Die geschlossenen Gläschen wurden nunmehr im Brutschrank bei einer konstanten Temperatur von 37° C aufbewahrt. Nach der Entnahme aus dem Elektrolyten wurden die Bleche mit Wasser abgespült, leicht auf Filtrierpapier und dann im Exsiccator getrocknet und nach 3—4 Stunden gewogen. Da in praxi selbstverständlich die Bleche nicht nur im Anlieferungszustand Verwendung finden, sondern auch mechanischen und thermischen Bearbeitungen unterzogen werden, die das Gefüge weitestgehend verändern, wurde das Versuchsmaterial einmal geglüht und abgeschreckt und zum andern geglüht und langsam abgekühlt verwendet.

Die erste Versuchsreihe in 1% Milchsäure+0,25% Kochsalz währte 25 Tage, und zwar wurden nach je 5 Tagen die Versuche unterbrochen, die Bleche in oben beschriebener Weise behandelt, der Elektrolyt qualitativ untersucht und die Ergebnisse in nachstehende Tabelle eingetragen. Da sich bei der Analyse die Milchsäure wahrscheinlich durch Komplexbildung störend bemerkbar machte, wurde der Elektrolyt in einer Quarzschale eingedampft, geglüht, mit Salzsäure aufgenommen und in gewohnter Weise analysiert.

Tabelle I.

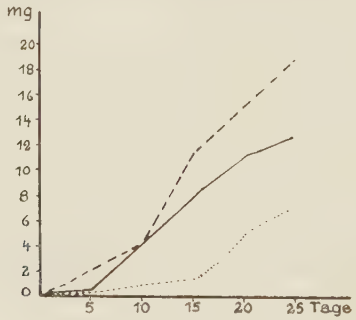
1 % Milchsäure + 0,25 % NaCl

Blech im Anlieferungszustand	Nach 5 Tg.	10 Tg.	15 Tg.	20 Tg.	25 Tg.	Gesamtverl.	Verlust in %
1,9042 g Gewicht	1,8986 g	1,8672 g	1,8347 g	1,8084 g	1,7939 g	0,1103 g	5,79 %
8,80 cm² Oberfläche	Verl./cm² 0,6 mg	3,6 mg	3,7 mg	3,0 mg	1,6 mg	12,5 mg	
Blech, Rotglut, abgeschreckt							
0,8900 g Gewicht	0,8792 g	0,8676 g	0,8302 g	0,8085 g	0,7896 g	0,1004 g	11,28 %
5,44 cm² Oberfläche	Verl./cm² 2,0 mg	2,1 mg	6,9 mg	4,0 mg	3,5 mg	18,5 mg	
Blech, Rotglut, langs. abgekühlt							
1,1280 g Gewicht	1,1262 g	1,1224 g	1,1180 g	1,0944 g	1,0802 g	0,0478 g	4,24 %
6,77 cm² Oberfläche	Verl./cm² 0,3 mg	0,6 mg	0,6 mg	3,5 mg	2,1 mg	7,1 mg	

Die Elektrolyte waren nach 24 Stunden durchweg farblos, nach 48 Stunden deutlich grün-blau. In den folgenden Tagen nahm die Farbe an Intensität stark zu. Nach der Erneuerung des Elektrolyten nach 5 Tagen wiederholte sich dieser Vorgang in derselben Reihenfolge.

Die Bleche zeigten nach 24 Stunden einen grauen Überzug. Nach 48 Stunden grauschwarzen Bronzeton mit feinsten Kupferkristallen übersät. Nach 5 Tagen besaßen die Bleche sämtlich einen grünlich-weißen Überzug, der auf Bildung von Cuprochlorid zurückzuführen ist. Da durch das vorsichtige Abspülen und Trocknen dieser Überzug nicht entfernt wurde, verdichtete sich dieser im Verlauf der Versuchsreihe immer mehr. Im Elektrolyten fand sich sehr viel Kupfer, wenig Aluminium. Nickel und Wismut nachzuweisen gelang nicht.

Die nach je 5 Tagen erhaltenen Verluste wurden pro cm² umgerechnet und in der folgenden Kurve graphisch dargestellt.



Korrosion pro cm²

——————— pol. Blech
— — — — — abgeschreckt
. . . . . langsam abgekühlt.

Da sich bei der ersten Versuchsreihe (siehe Tab. I) nach anfänglichem Ansteigen der Korrosionswerte eine Abnahme derselben zeigte, wurde eine neue Versuchsreihe mit bereits korrodierten Blechen angesetzt, in der Annahme, daß durch die Verdichtung der sekundären Abscheidungen die Korrosion weiter abnehmen würde. Diese Versuchsreihe währte 45 Tage.

Wie aus der Tabelle II und der graphischen Darstellung II ersichtlich ist, wurde die Annahme, daß durch die Verdichtung der Abscheidungsprodukte die Korrosion weiter abnehmen, vielleicht sogar aufhören würde, nicht bestätigt, im Gegenteil, die Lösungs-

Tabelle II.

Korrodierte Bleche in 1 % Milchsäure + 0,25 % Na Cl.

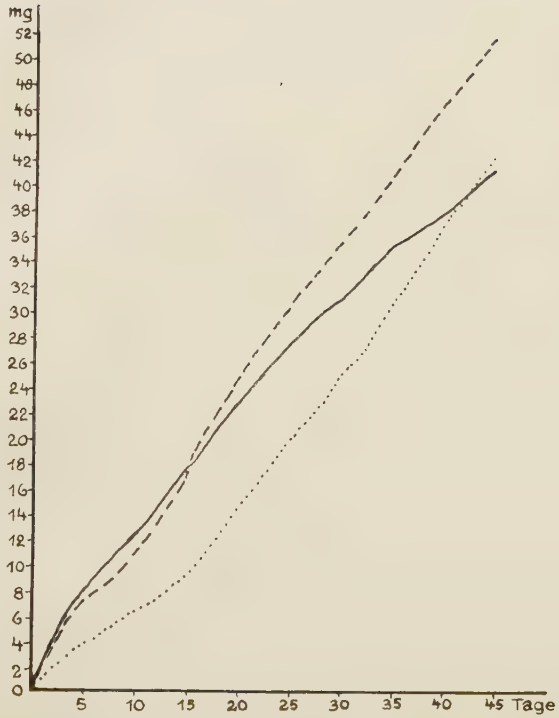
Blech im Anlieferungszustand	Nach 5	10	15	20	25	30	35	40	45 Tagen	Gesamtverlust nach 45 Tagen	Verl. in %
1,7954 g Gewicht	1,7258 g	1,6887 g	1,6412 g	1,5964 g	1,5544 g	1,5269 g	1,4876 g	1,4654 g	1,4336 g	0,3618 g	20,15 %
8,80 cm² Oberfläche	Verl./cm² 7,9 mg	4,2 mg	5,4 mg	5,1 mg	4,8 mg	3,1 mg	4,5 mg	2,5 mg	3,6 mg	41,1 mg	
Blech, Rotglut, abgeschreckt											
0,7907 g Gewicht	0,7518 g	0,7330 g	0,6964 g	0,6576 g	0,6274 g	0,5988 g	0,5718 g	0,5422 g	0,5126 g	0,2781 g	35,17 %
5,44 cm² Oberfläche	Verl./cm² 7,2 mg	3,5 mg	6,8 mg	7,2 mg	5,6 mg	5,3 mg	5,0 mg	5,5 mg	5,5 mg	51,6 mg	
Blech, Rotgl., langs. abgekühlt											
1,0836 g Gewicht	1,0572 g	1,0410 g	1,0226 g	0,9860 g	0,9489 g	0,9153 g	0,8764 g	0,8361 g	0,7980 g	0,2856 g	26,36 %
6,77 cm² Oberfläche	Verl./cm² 3,9 mg	2,4 mg	2,7 mg	5,4 mg	5,5 mg	4,9 mg	5,7 mg	5,9 mg	5,6 mg	42,0 mg	

Tabelle III.

1 % Milchsäure + 25 % Nall (nach je 5 Tagen mechanische Entfernung der Korrosionsschicht.)

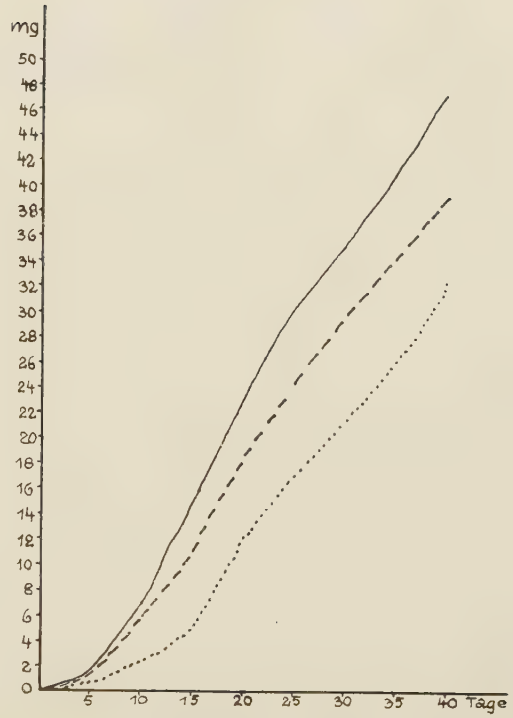
Blech im Anlieferungszustand	Nach 5	10	15	20	25	30	35	40 Tagen	Gesamtverlust nach 40 Tagen	Verl. in %
1,2646 g Gewicht	1,2535 g	1,2178 g	1,1616 g	1,1032 g	1,0580 g	1,0234 g	0,9845 g	0,9386 g	0,3260 g	25,78 %
6,88 cm² Oberfläche	Verl./cm² 1,6 mg	5,0 mg	8,2 mg	8,5 mg	6,6 mg	5,0 mg	5,7 mg	6,7 mg	47,3 mg	
Blech, Rotglut, abgeschreckt										
1,1736 g Gewicht	1,1634 g	1,1348 g	1,1014 g	1,0516 g	1,0129 g	0,9768 g	0,9453 g	0,9163 g	0,2573 g	21,92 %
6,66 cm² Oberfläche	Verl./cm² 1,5 mg	4,3 mg	5,0 mg	7,5 mg	5,8 mg	5,4 mg	4,7 mg	4,4 mg	38,6 mg	
Blech, Rotgl., langs. abgekühlt										
1,1322 g Gewicht	1,1272 g	1,1168 g	1,1010 g	1,0564 g	1,0242 g	0,9976 g	0,9686 g	0,9289 g	0,2033 g	17,96 %
6,32 cm² Oberfläche	Verl./cm² 0,8 mg	1,6 mg	2,5 mg	7,1 mg	5,1 mg	4,2 mg	4,6 mg	6,3 mg	32,2 mg	

Kurve II.



Korrosion pro cm²

Kurve III.



Korrosion pro cm²

werte liegen weit höher, was sicher dadurch zu erklären ist, daß hier bereits korrodierte Bleche Verwendung fanden, deren Korrosionsprodukte sekundäre Korrosionen veranlaßten.

Hinsichtlich ihrer Farbe verhielten sich die Elektrolyte wie in der ersten Versuchsreihe. Kupfer und Aluminium war wieder in Lösung gegangen, Wismut und Nickel konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bleche zeigten vom Anfang bis zum Ende der Versuchsreihe den Überzug von Cuprochlorid.

Da im Munde Kronen, Brücken usw. der mechanischen Reinigung durch den Kauakt und der Mundpflege unterliegen, wurde eine weitere Versuchsreihe angesetzt, in der die Bleche nach je 5 Tagen kräftig mit einer Bürste gereinigt wurden, und somit die Korrosionsschicht jedesmal entfernt wurde. (Tab. III, graphische Darstellung III.)

Wie aus den Tabellen und Kurven II und III ersichtlich ist, kann hier also keineswegs von einer schützenden Wirkung der Korrosionsschicht, wie sie von vielen Autoren bei anderen Legierungen beobachtet wurde, gesprochen werden. Es ist in diesem Falle wohl eher so, daß zwischen Korrosionsschicht und Metall sekundäre Reaktionen ausgelöst werden, welche korrosionssteigernd wirken.

Aus den drei Kurven geht hervor, daß sich das langsam abgekühlte Metall mit der $\alpha+\delta$-Struktur als am widerstandsfähigsten gegen den Einfluß des Elektrolyten erwiesen hat.

Um zu entscheiden, ob die Chlorionen des Kochsalzes bei dem Dirigold, ähnlich wie bei den Messinglegierungen, durch Bildung von Cuprochlorid korrosionssteigernd wirken, wurden zwei Versuche, die sich über 10 Tage erstreckten, angesetzt, und zwar 1. in 1% Milchsäure und 2. in 0,25% Kochsalzlösung.

10 Tage bei 37°

Pol. Blech in 1% Milchsäure	**Pol. Blech in 0,25% Kochsalzlösung**
0,7488 g Gewicht 3 cm² Oberfläche.	0,7869 g Gewicht 3 cm² Oberfläche.
Das Blech hatte nach 10 Tagen seinen Glanz verloren und zeigte Kupferkristalle auf der Oberfläche. Der Elektrolyt war grün gefärbt. Kupfer und Aluminium waren in Lösung gegangen. Der Gewichtsverlust betrug 5,6 mg.	Das Blech hatte den Glanz verloren. Der Elektrolyt war farblos. Das Gewicht konstant geblieben.

Wenn man nun den Gewichtsverlust von 5,6 mg auf cm² umrechnet und mit dem ersten Blech der ersten Versuchsreihe ($4{,}2\ \frac{mg}{cm^2}$) vergleicht, so stehen 1,9 mg dieses Versuches 4,2 mg

pro cm^2 des ersten Versuches in 1% Milchsäure+0,25% Kochsalz gegenüber. Also auch hier, analog zu den Messinglegierungen, eine starke Zunahme der Korrosion durch Wirkung der Chlorionen, und zwar nur im sauren Elektrolyten, wie aus dem Versuch mit reiner 0,25% Kochsalzlösung hervorgeht.

Im künstlichen Speichel (Calberla'sche Flüssigkeit) konnte nach 25 Tagen bei drei polierten Blechen (Anlieferungszustand, geglüht — abgeschreckt, geglüht — langsam abgekühlt) ein Gewichtsverlust nicht festgestellt werden. Die Bleche hatten lediglich ihren Glanz verloren.

Im natürlichen, alkalischen Speichel war ebenfalls nach 10 Tagen Gewichtskonstanz festzustellen; allerdings zeigten die Bleche starke Anlauffarben.

In 1% Sodalösung bestand nach 10 Tagen auch hier Gewichtskonstanz; es war Schwarzfärbung des Metalles eingetreten.

Zum Schluß der Korrosionsversuche sei noch auf einen weiteren Gefahrenkomplex hingewiesen, dem das Dirigold ausgesetzt ist, wenn es sich in Berührung mit Gold befindet oder durch den Kauakt mit diesem in Kontakt kommt.

Um die Mundverhältnisse auch hier zu berücksichtigen, wurde Feingold mit Dirigold kurzgeschlossen 10 Tage lang bei 37° C in 1% Milchsäure+0,25% Kochsalz belassen.

Nach Beendigung des Versuches zeigte sich der Elektrolyt farblos. In Lösung befand sich Aluminium, während sich Kupfer als dichter, kristalliner Niederschlag quantitativ auf dem Dirigold abgeschieden hatte. Zur Bildung von Cuprochlorid war es sonderbarerweise nicht gekommen. Das Gold war gewichtskonstant geblieben, das Dirigold wies einen Verlust von 10,7 mg auf. Wenn man nun bedenkt, daß dieser Verlust nur aus Aluminium besteht, da sich das Kupfer ja wieder quantitativ auf dem Dirigold abgeschieden hatte, so muß dieser als außerordentlich hoch bezeichnet werden.

Es war daher von Interesse, die Potentialdifferenzen zwischen Gold und Dirigold in mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser zu ermitteln.

Anfangsspannung			— 17	mV
nach	1	Min.	— 2	„
„	2	„	— 1,9	„
„	3	„	— 1,7	„
„	4	„	— 1,6	„
„	5	„	— 1,5	„
„	60	„	— 1	„
„	90	„	— 0,99	„
„	120	„	— 0,98	„

Eine weitere Versuchsreihe wurde angestellt, um die Farbbeständigkeit der Legierung zu prüfen.

Es wurde ein poliertes Blech 8 Tage lang unter Sauerstoffabschluß in Schwefelammonium gebracht. Eine Verfärbung trat nicht auf. Bei Sauerstoffzutritt aber war das Blech bereits nach 30 Minuten stark verfärbt.

In Schwefelwasserstoffwasser war ein poliertes Blech bei Sauerstoffabschluß dagegen nach 2 Tagen vollkommen schwarz gefärbt, bei Sauerstoffzutritt machte sich diese Verfärbung schon nach kurzer Zeit bemerkbar.

Welche Schlüsse sind aus diesen Reagenzglasversuchen für das praktische Verhalten der Legierung im Munde zu ziehen?

Wannenmacher [4]) „— weist darauf hin, daß der NaCl-Gehalt des Speichels zwischen 0,20—0,46% schwankt und daß dieser bei dem Einzelindividuum zu verschiedenen Tageszeiten in Abhängigkeit von der Nahrungsaufnahme, Speicheldrüsentätigkeit usw. verschieden ist. Mit der Schnelligkeit der Sekretion wächst auch der Salzgehalt des Speichels, denn je mehr Speichel sezerniert wird, um so mehr anorganische Bestandteile enthält er.

Die Azidität des Speichels wird nur selten einer 1%igen Milchsäure entsprechen, da die H-Ionenkonzentration mit p_H 7,0 bis 7,6 angegeben wird. Danach wäre der Speichel leicht sauer bis neutral. Jedenfalls ist die absolute Alkalität des Speichels weit seltener als man diese früher annahm. Dazu kommt noch, daß die Azidität bei entzündlichen Vorgängen in der Mundhöhle und mangelnder Mundpflege erhöht wird. Man wird also den Speichel als leicht sauren Elektrolyten mit schwankendem NaCl-Gehalt bezeichnen müssen."

Weshalb bei den Untersuchungen nach Angabe von Schoenbeck eine 1% Milchsäure+0,25% NaCl verwendet wird, ergibt sich aus der Notwendigkeit einer kurzen Reaktionszeit zur Beurteilung der Korrosionsfestigkeit. Bisher hat es sich aber immer gezeigt, daß die in vitro gewonnenen Werte von denen in vivo noch übertroffen wurden, da im Reagenzglase die Spültätigkeit des Speichels, die eine Sättigung des Elektrolyten, wie sie im Versuch im gewissen Sinne stattfindet, nie zuläßt, und der dauernde Wechsel der Speichelsekretion nicht nachgeahmt werden kann.

Zur Frage der zahnärztlichen Verwendung des Dirigoldes sei allgemein folgendes bemerkt:

Bock [5]) hat in einer Arbeit eine Reihe von Aluminiumbronzen, die mit ihrem Aluminiumgehalt alle unter 9,8% liegen, also homogener Natur waren, mit Randolf, Goldal, Chrysit, Alaskabronzen usw. verglichen und zusammenfassend festgestellt, daß sich diese Aluminiumbronzen in elektrolytischer Hinsicht nicht schlechter ver-

hielten als diese Metalle. Vergleicht man nun den hier für die Aluminiumbronzen in 1% Milchsäure+0,2 NaCl nach 10 Tagen angegebenen Wert mit dem des Dirigoldes aus Tabelle I (1), so stehen 229 mg/dm² 420 mg/dm² (4,2 mg/cm²) gegenüber, was eine Zunahme der Korrosion um annähernd 100% bedeutet, wobei die Frage offenbleibt, ob die Korrosionssteigerung nur auf die Heterogenität des Dirigoldes zurückzuführen ist, oder ob das Nickel und Wismut ebenfalls hierzu beigetragen haben, wie aus der Literatur über Aluminiumbronzen hervorgeht.

Zu den Versuchen zur Prüfung der Farbbeständigkeit sei hier gesagt, daß im Munde natürlich immer Schwefelwasserstoff vorhanden ist, die Legierung also über das sich bildende Metalloxyd in das Sulfid oberflächlich übergehen wird, das heißt, es wird eine Verfärbung des Metalles schon nach kurzer Zeit eintreten.

Durch die hohe Potentialdifferenz gegen Gold erweist sich das Metall auch aus diesem Grunde für zahnärztliche Zwecke als ungeeignet.

Die große Härte und Sprödigkeit des Metalles, ferner die großen Schwierigkeiten beim Schmelzen und der damit verbundene Materialverlust lassen die Forderung nach leichter Verarbeitung ebenfalls im negativen Sinne beantworten.

Etwas näher sei hier auf die Frage eingegangen, ob durch den großen Kupfergehalt Vergiftungserscheinungen hervorgerufen werden können, da die Volksgesundheit durch zahnärztliche Arbeiten nicht gefährdet werden darf. Wie aus den Korrosionsversuchen hervorgeht, geht neben Aluminium Kupfer in Lösung, und zwar wird durch die dauernde Spültätigkeit des Speichels das Kupfer keine Gelegenheit haben, sich wenigstens zum Teil auf dem Metall wieder abzuscheiden, wie es im Reagenzglas der Fall ist, sondern wird sicher dem Organismus zugeführt werden und kann dann toxisch wirken, wie zahlreiche in der Literatur angeführte Fälle beweisen [6]). Diese Gründe haben das Reichsgesundheitsamt veranlaßt, vor dem Gebrauch kupferreicher Ersatzmetalle, zu denen das Dirigold ohne Zweifel zu rechnen ist, für zahnärztliche Zwecke zu warnen.

Aus den in der Arbeit angeführten Gründen geht hervor, daß das Dirigold keinen Fortschritt auf dem Gebiete der zahnärztlichen Ersatzlegierungen bedeutet und für zahnärztliche Zwecke abzulehnen ist.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Schoenbeck für die Überlassung des Themas und für seine wertvollen Anregungen zu danken.

Literaturverzeichnis.

1. Wenzel: Über die Haltbarkeit der Schröderschen Aluminium-Kupfer-Legierung gegenüber Elektrolyt-Einfluß und ihre metallographische Bewertung. Dissertation Berlin 1920.
2. Read u. Greaves: The Influence of nickel on some copper-aluminium alloys. Journal of the Institute of Metals, London 1914, Bd. 1.
   — — The properties of some nickel-aluminum-copper alloys. Journal of the Institute of Metals, London 1921, Bd. 2.
3. Schimmel: Metallographie der technischen Kupferlegierungen. Berlin 1930.
4. Wannenmacher: Über die Verwendungsmöglichkeit einiger Metalle und Legierungen zur Herstellung von Zahnersatz mit besonderer Berücksichtigung ihrer Korrosion. Zeitschrift für Zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie 1925, Heft 2 u. 3.
5. Bock: Ist Aluminiumbronze als Goldersatz in der Zahnheilkunde anwendbar? Zeitschrift für Zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie 1925, Heft 2 u. 3.
6. Schoenbeck: Zahnärztliche Metallkunde. Fortschritte der Zahnheilkunde 1925, Bd. 1.

Lebenslauf.

Ich, Otto Grömer, evangelischen Bekenntnisses, arischer Abstammung, bin am 19. März 1912 in Berlin als Sohn des Geschäftsführers Josef Grömer und seiner Ehefrau Marta geb. Kruse geboren.

Von 1918—1930 besuchte ich das Humboldt-Gymnasium in Berlin.

Anschließend studierte ich in Berlin Zahnheilkunde und erhielt Juli 1933 meine Approbation.

Danach war ich als Assistent und Vertreter tätig und besuchte das Laboratorium für zahnärztliche Materialkunde und Metallurgie des Herrn Professor Dr. Schoenbeck.